Trinkwasserchlorung und 3,4-Benzpyren
Ein Beitrag zur Hygiene des Trinkwassers

---

von

Gerhard Nothhafft

aus Nürnberg

1964

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538102_0047

Trinkwasserchlorung und 3,4-Benzpyren

Ein Beitrag zur Hygiene des Trinkwassers

Inauguraldissertation

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität

Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Gerhard Nothhafft

aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22.7.1964

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. M. Knorr

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Meiner Mutter gewidmet

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Theoretischer Teil	1
1) Geschichte der Wasserchlorung	1
2) Chemie des 3,4-Benzpyren	6
3) Die Verfahren der Chlorung	7
4) Methoden der Chlorbestimmung	12
5) Die chemischen Vorgänge bei der Wasserchlorung	13
6) Die Desinfektionswirkung bei der Chlorung	15
B. Versuche	17
I) Die Herstellung wässriger Benzpyren-Lösungen	17
II) Die Chlorung von Bp-haltigen Wässern	19
III) Nachweis und quantitative Bestimmung	22
IV) Ergebnisse der Chlorungsversuche	24
1) Verminderung des Bp bei Chloreinwirkung	24
2) Die bei der Chlorung aus Bp entstehenden Reaktionsprodukte	27
V) Die Identifizierung der neuen Substanzen	28
VI) Die Darstellung der neuen Substanzen	31
1) Chlorierung von Bp	31
2) Oxydation von 3,4-Bp	34
3) Darstellung der Chinone	34
C. Hygienische Beurteilung	36
D. Zusammenfassung	38
Literaturverzeichnis	39

A. Theoretischer Teil

1) Geschichte der Wasserchlorung

Die Einstellung zur Wasserversorgung gegen Ende des 19. Jahrhunderts endete mit schweren Seuchen. Erinnert sei nur an die Cholerakatastrophe von Hamburg 1892 und die Typhusepidemie in Gelsenkirchen 1910. Die Wasserhygiene war damals im wesentlichen aufgebaut auf die Hebung und Verteilung von Flusswasser. Man sprach von Wasserkünsten, wie man die Trinkwasserversorgung seit dem Mittelalter nannte, und nicht von Wasserwerken. Sie galten als großer technischer Fortschritt, und niemand dachte daran, daß ein solcher Fortschritt hygienisch bedenklich sein könnte. Die Folgen des Kurzschlusses: Abwasser - Trinkwasser führten dann, vor allem in Deutschland, dazu, rasch zum sog. echten Grundwasser zurückzufinden, so daß dieser Anteil an der Gesamtförderung bald 85 % betrug. Die Folge davon war, daß nun auf der anderen Seite der Verunreinigung unserer Oberflächengewässer durch die sog. Schwemmkanalisation Tür und Tor geöffnet wurden.

In Amerika hat man bei der Gründung der großen Städte sowohl den einen Fortschritt des 19. Jahrhunderts, die Wasserversorgung aus den großen Seen, wie den anderen, die Hebung und Verteilung von Oberflächenwasser in die Städte, in großem Umfang verwirklicht. Damals wurden Typhuskata-

strophen einfach als natürliches Unglück hingenommen. Der Beweis, daß der kurz vorher entdeckte Typhuskeim über das durch Abwässer verseuchte Oberflächenwasser in die Haushaltungen kam, fehlte noch. Auch ließ die Lehre von Pettenkofer, daß die Ursache des Typhus der "siechhafte" Boden sei und nicht das Wasser, eine Änderung in der Wasserversorgung für zwecklos erscheinen. So brach in Amerika geradezu eine mittelalterliche Seuchenzeit in unserem Jahrhundert an, in der der Spruch entstand: "In den alten Städten war Gesundheit, in den neuen herrscht der Tod". Bedenkt man, daß dort in den ersten Jahrzehnten unseres Jahrhunderts noch jährlich 30.000 Typhusfälle hingenommen wurden, so wird es verständlich, daß das Abnehmen dieser Seuchen durch die Chlorung vor etwa 40 Jahren geradezu als technisches Wunder begrüßt wurde. Die in der Zwischenzeit, vor allem seit der Pforzheimer Typhusepidemie 1919, die schwerste Typhusepidemie Deutschlands, mit über 4.000 Erkrankungen und 400 Todesfällen, anerkannte Tatsache, daß der Typhus durch mit Abwässer geschwängertes Trinkwasser entsteht, führte in Amerika, nicht wie bei uns, zurück zum unverseuchten Grundwasser, sondern zur Chlorung des verunreinigten Oberflächenwassers. Man ging dabei von dem praktischen Gesichtspunkt aus, daß durch die Chlorung neue Wasserversorgungen nicht gebaut werden müßten. Die Frage, ob die Chlorung des Wassers, also eine Dauerwirkung auf den Menschen, gesundheitlich hingenommen werden könnte, interessierte nicht, da der Erfolg dieses Massenexperiments so im Vordergrund stand, daß das Chlor als die "grüne

Göttin" bezeichnet wurde (M. Knorr, R. Müller). Hier in Deutschland war es unter dem Einfluss der Hygieniker lebensmittelrechtlich unmöglich geworden, ein seiner Herkunft nach offensichtlich unappetitliches Wasser durch Chloren appetitlich zu machen. Der lebensmittelrechtlich allgemein geltende Gütebegriff gipfelte in der Erkenntnis, daß jedes Lebensmittel als Produkt, aber auch seiner Herkunft nach, appetitlich und von natürlichem Wohlgeschmack sein muß. Das Chlor gilt also nur als Notlösung, wenn die Verhältnisse keinen anderen Weg offenlassen, ja geradezu zu dieser Notlösung zwingen, da nur dadurch eine viel größere Kalamität abgewendet werden kann. Wir sprechen dann von einem übergesetzlichen Notstand. Das schutzbedürftige Interesse ist die ausreichende Wasserversorgung, die nur durch Verletzung des Lebensmittelgesetzes ermöglicht werden kann (M. Knorr). Die deutsche Rechtssprechung ist nie von diesem Grundsatz abgegangen und hat deshalb die Chlorung als Fremdstoffzusatz angesehen, der einer besonderen Erlaubnis bedarf. Bei uns gilt deshalb als Grenze 0,3 mg/l Cl_2, die nur unter besonderen Umständen nach Genehmigung überschritten werden darf. Aus diesen Überlegungen heraus ist auch das Chloren bei Tafelwasser verboten, da ja eine dem Wasser fehlende Appetitlichkeit durch die Chlorung nicht ersetzt werden kann.

Die Besatzungsmacht hat nach dem 2. Weltkrieg die Chlorung des Trinkwassers mit einer für uns geradezu unmöglichen Dosierung angeordnet, d. h. ohne Rücksicht darauf, ob das Wasser seiner Herkunft nach einwandfrei war oder nicht.

Auf diesem Wege ist man bei uns unter dem gleichzeitigen Druck des zunehmenden Wasserverbrauchs wieder zum Oberflächenwasser zurückgekehrt. Für den Inhalt des amerikanischen Gütebegriffes schien nach der amerikanischen Lehre die Forderung ausreichend, daß das Wasser nicht zur Krankheitsursache werden dürfe.

Wir kennen also den Kreislauf, den unter solchen Einflüssen die Wasserversorgung nahm. Nach 1900 war der Anteil an echtem Grundwasser, das keiner Chlorung bedurfte, auf 85 % gestiegen. Heute ist dieser Anteil auf 30 % gefallen, und wir nähern uns schon der amerikanischen Versorgung, die zu 80 % mit Oberflächenwasser arbeitet, das in Wasserfabriken aufbereitet wird. Diese Wasserfabrikation, wozu auch die Uferfiltration bei einer Aufenthaltsdauer des Wassers vom Oberflächenwasser zu den Brunnen unter 50 Tagen gehört, erweist sich trotz aller Fortschritte der Aufbereitung wegen der chemischen Inhaltstoffe bedenklich und auf lange Sicht gesehen, gesundheitsschädlich. Die Chemisierung unserer Zeit liefert über Haushalt und Industrie dem Wasser viele, nicht bis zur Unschädlichkeit abbaufähige Stoffe, so daß wir immer wieder vor gesundheitlich fragwürdigen Situationen stehen; der Hinweis auf radioaktive Stoffe, Detergentien (Tenside) und Cancerogene mag genügen (M. Knorr).

Die Chlorung zur Bekämpfung von Mikroorganismen im Wasser wurde 1894 von Moritz Traube in Berlin vorgeschlagen. 1910 hat sie Darnall in Amerika eingeführt (in den meisten Fällen wurde damals Calciumhypochlorit zur kontinuierlichen

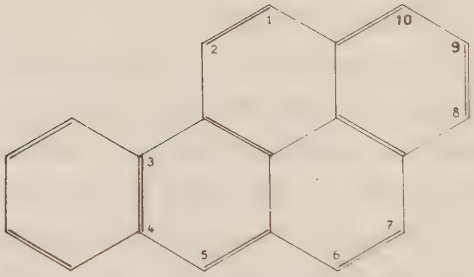
Desinfektion von Trinkwasser verwendet). Man hat seit dieser Zeit die Unschädlichkeit dieses Verfahrens einfach daraus abgeleitet, daß gesundheitlicher Schaden nicht aufgetreten sei. Immer mehr zeigt jedoch die Geschichte der Krankheiten, wie schwer kleinste Dosen einer Noxe, auf Jahrzehnte gesehen, in ihrer Schädlichkeit erkannt werden können. Unsere Kenntnisse über die Ursachen solcher Problemkrankheiten, wie Krebs, verlangen den Ausschluß aller Risiken.

Die vorliegende Arbeit beruht im wesentlichen auf solchen Gedankengängen. Die Ergebnisse von Arbeiten unseres Instituts führten zu der Erkenntnis, daß die Verbreitung cancerogener Substanzen auch durch das Wasser immer mehr zunimmt. Die zunehmende Belastung unserer Oberflächengewässer mit Abwässern der chemischen und mineralölverarbeitenden Industrie, die Verschmutzung durch Motorenabgase des Schiffverkehrs und durch Ruß und andere Verbrennungs- und Teerprodukte erklärt dies. Borneff hat nachgewiesen, daß uferfiltriertes Wasser trotz einwandfreier Beurteilung nach den herkömmlichen Methoden noch so viel cancerogene Substanzen enthält, daß die menschliche Gesundheit in Gefahr gebracht werden kann. Es lag deshalb nahe, das Problem aufzugreifen, wie sich die Chlorung gegenüber solchen Noxen auswirkt. Betont soll noch werden, daß unsere Problemstellung in der Chlorung des Trinkwassers nicht von vorneherein den offenkundigen Nachteil der Geschmacks-

veränderung und den fragwürdigen Zusatz eines Fremdstoffes sah, sondern in erster Linie den Nutzen eines so starken Oxydationsmittels auf cancerogene Stoffe, wie 3,4-Benzpyren, offen ließ.

2) Chemie des 3,4-Benzpyren

3,4-Benzpyren (Bp) wurde 1932 als cancerogene Substanz von J. W. Cook, C.L. Hewett und J. Hieger im Steinkohlenteerpech gefunden, wo es bis zu 1,5 % enthalten ist (Berenblum und Schoental). Die Synthese erfolgte u. a. von C.L. Hewett und J.W. Cook.



3,4-Benzpyren

Abbildung 1
Strukturformel des 3,4-Benzpyrens

Es bildet gelbe, nadelförmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 197°C und ist, wie alle aromatischen Kohlenwasserstoffe, unlöslich in Wasser, mehr oder weniger gut löslich

aber in Lipoidlösungsmitteln, in Ölen und Fetten (A. Butenandt und H. Dannenberg). Nachgewiesen im Feuerungs- und Dieselruß, im Gummi der Autoreifen, in Abgasen von Motoren, im Tabakrauch und neuerdings auch in Erdproben ländlicher Herkunft (Blumer), gilt Bp heute noch als cancerogene Standardsubstanz aus der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Bei diesen handelt es sich immer um ein aus 3 - 4 Benzolringen kondenisiertes aromatisches Grundgerüst, das für sich allein noch nicht cancerogen ist. Erst die Einführung von Methylgruppen oder weiterer aromatischer Ringe bewirkt dies. Interessant ist noch die Tatsache, daß die Einführung von funktionellen Gruppen (-OH, $-NO_2$, $-CH_2Cl$, $-CH_2OCH_3$, COOH, $-CO.CH_3$, $-SO_3H$) und von saueren Gruppen (Phenolische Hydroxylgruppe, Carboxylgruppe und Sulfonsäuregruppe) zur Verringerung oder zum Erlöschen der cancerogenen Wirksamkeit führen kann (A. Butenandt, H. Dannenberg).

In Bezug auf seine biochemische Wirkung sei gesagt, daß Bp bei Aufpinselung oder Verfütterung (Borneff) der im entsprechenden Lösungsmittel gelösten Substanz Carcinome oder bei Injektion Sarkome erzeugt, die infolge der Schwerlöslichkeit des Bp lokalisiert bleiben.

3) Die Verfahren der Chlorung

Die Verfahren der Chlorung kann man nach Holluta einteilen in eine Chlorung im "engeren" und eine Chlorung im "weiteren" Sinn. Die erste Gruppe umfaßt die eigentliche

Chlorung mit einer

a) direkten Chlorung durch Einleiten von Chlorgas in das Wasser und

b) einer indirekten Chlorung, bei der frisch bereitete wässrige Chlorlösung mit Rohwasser vermischt wird.

Die zweite Gruppe der Chlorung im "weiteren" Sinn umfaßt die Behandlung des zu entkeimenden Wassers mit chlorabspaltenden Verbindungen. Dazu gehören die Hypochlorite als Salze der unterchlorigen Säure, wie Calciumhypochlorit, Natriumhypochlorit und Chlorkalk. Ersteres, auch Caporit genannt, enthält im Gegensatz zum Chlorkalk das schon fertig gebildete Calciumhypochlorit, bei dem das Calciumchlorit schon abgetrennt ist und somit einen Gehalt von mindestens 70 % wirksamem Chlor hat.

Natriumchlorit mit ca. 15 % wirksamem Chlor wird bei Wässern mit geringem Chlorverbrauch verwendet.

Ferner gehört auch das Chlordioxyd (ClO_2) dazu, das aus Chlorwasserlösung durch Reaktion mit Natriumchloritlösung gewonnen wird. Es wird dort verwendet, wo eine Geschmacksverbesserung des Wassers erwünscht ist. In Deutschland hat dieses Verfahren, das in Amerika schon große Verbreitung gefunden hat, wegen des verhältnismäßig hohen Preises des Chlordioxydes noch nicht überall Eingang gefunden.

Zu dieser Gruppe gehören auch aus Chlor und Ammoniak bestehende einfache "Amine" und schließlich noch organische Chlorverbindungen, wie "Chloramin" usw.

Von allen diesen Chlorungsmitteln ist aber immer noch das Flüssigchlor am einfachsten zu handhaben, zumal die moderne Technik in jüngerer Zeit eine Automatisierung der Dosier- und Überwachungsanlagen gestattet.

Das großtechnisch gewonnene Chlor wird bei 50°C verflüssigt und kommt in Flaschen oder Behältern (in Deutschland werden Stahlflaschen von 50 kg und Behälter von 500 kg verwendet) in den Handel.

Bei der Zumischung werden bei uns zwei Arten von Geräten verwendet:

a) Geräte zur direkten und
b) zur indirekten Chlorung.

Einmal wird das der Flasche entnommene Chlorgas nach der Messung direkt dem Rohwasser zugeleitet und das andere Mal ist der Dosierapparatur eine Einrichtung zugeschaltet, die es ermöglicht, eine Chlor-Wasser-Lösung herzustellen und diese dann erst dem Hauptwasserstrom zuzumischen. Diese Dosiergeräte haben den Vorzug, daß das Gleichgewicht HOCl/OCl, wie später zu ersehen ist, durch den niederen p_H-Wert der Chlorwasserlösung zugunsten der unterchlorigen Säure verschoben ist.

Die zur Entkeimung nötige Chlormenge ist nicht gesetzmäßig festzulegen, sondern richtet sich weitgehend nach dem jeweiligen Chlorbindungsvermögen des Rohwassers und seiner Chlorzehrung, d. h. der Differenz an "wirksamem Chlor" zwischen Zapfstelle und Chlorungsort. (Der Begriff "wirksames Chlor" wird verstanden als "gebunden" wirksames und "freies" wirksames Chlor und umfaßt die jodometrisch in schwach sauerer Lösung zu ermittelnde Gesamtmenge an Chlor und oxydierend wirkenden Chlorderivaten, ausgedrückt in mg Cl_2/l)(Holluta). Die Chlorzehrung ist abhängig vom Gehalt oxydierbarer Substanzen vom p_H und von der Temperatur des Wassers.

In der Praxis beginnt man mit einer anfänglichen Chlorzugabe von 0,3 mg/l und steigert dann die Chlormenge solange, bis an der Zapfstelle die gewünschte Restchlormenge nachgewiesen wird. Üblicherweise werden Restchlormengen von 0,1 mg/l als ausreichend erachtet, zumal die allerdings strittige Geschmackswelle von 0,5 mg/l hierbei noch nicht erreicht wird. Im allgemeinen nimmt man an, daß bei Restchlormengen von 0,1 - 0,2 mg/l die angestrebte Desinfektion des Wassers nach etwa 30 Minuten erreicht ist. Allerdings erweist sich die Chlorung als wirkungslos, wenn starke Verunreinigungen in eine Wasserversorgung einbrechen. Alle bekannten Seuchen sind trotz Chlorung dadurch entstanden. Es ist ferner darauf hinzuweisen, daß Schwankungen des p_H-Wertes zum Alkalischen hin durch das Dissoziieren der HClO längere Berührungszeiten erforderlich machen können (Holluta).

Ist durch irgendwelche Einflüsse eine sichere Desinfektion des aufzubereitenden Wassers nicht gewährleistet, oder wird bei Anwesenheit von viel organischem Material und Geruchstoffen ein höherer Chlorgehalt verlangt, so findet die sog. Hochchlorung Anwendung. Dabei wird die drei- bis vierfache Menge Chlor zugesetzt mit anschließender Entchlorung durch Filterung über Aktivkohle, Schwefeldioxyd oder andere Mittel.

Natürlich ist die Hochchlorung nur vor Verteilung des Wassers in das Rohrnetz möglich. Kommen also Verunreinigungen in Hochbehältern oder durch Rohrbrüche vor, so ist die Verteilung von Krankheitserregern nach wie vor bei solchem Trinkwasser möglich.

Erwähnung muß noch der Begriff der Brechpunktchlorung finden. Enthält das Rohwasser Ammoniak, so bildet sich nach der Gleichung:

$$NH_4^+ + HOCl \rightleftharpoons H_2O + H^+ + NH_2Cl \text{ (Monochloramin)}.$$

Dieser Vorgang ist abhängig von der Temperatur und dem p_H des Milieus, und es können sich bei den sich einstellenden p_H-Werten im niederen Bereich noch Dichloramine und Trichloramine bilden. Diese Chloramine verhalten sich wie das wirksame freie Chlor und sind ebenso wie dieses zu chemischer Reaktion, wenn auch mit geringerer Wirkung, fähig. Bei der Bildung dieser Chbramine, die als gebundenes Restchlor erfaßt werden können, tritt ein starker Chlorverlust ein. Bei einem bestimmten Punkt der Chlorzugabe, dem sog.

"Brechpunkt" zerfallen sie wieder nach der Gleichung:

$$NH_2Cl + NH_2Cl \longrightarrow N_2 + 2HCl + H_2$$

Im Brechpunkt liegt also nur noch Stickstoff und Salzsäure vor, und das jetzt noch nachweisbare Chlor ist "freies Restchlor".

4) Methoden der Chlorbestimmung

Zur quantitativen Chlorbestimmung dienen verschiedene titrimetrische und kolorimetrische Bestimmungen.

Als Standardmethode der Chlorbestimmung in der Praxis dient die kolorimetrische Bestimmung mit o-Tolidin. Mit Hilfe von Farbvergleichen lassen sich schnell für die Praxis ausreichende Werte ermitteln. Kolorimetrisch kann auch die Konzentration des freien und des gebundenen Chlors in Wasser mit der OTA-Methode (o-Tolidin-Arsenitmethode = Amerikanisches Einheitsverfahren) gemessen werden. Eine Abwandlung der kolorimetrischen Verfahren für die photometrische Messung beschreibt Zimmermann. Die Tolidinmethode versagt aber bei Wässern mit einem Gehalt von mehr als 0,3 mg/l Eisen, 0,01 mg/l Mangan oder 0,1 mg/l NO_2.

Von den titrimetrischen Verfahren der Chlorbestimmung ist die in den Deutschen Einheitsverfahren beschriebene jodometrische Chlorbestimmung die gebräuchlichste (Deutsches Einheitsverfahren). Als sehr brauchbar hat sich auch die Titration mit Methylorange erwiesen (Molt). Sehr genaue

Werte liefert auch die potentiometrische Titration; jedoch ist diese Art der Titration für Routineuntersuchungen zu umständlich.

Bei modernen automatisch arbeitenden Dosiergeräten wird das wirksame Chlor durch Messung der Potentialdifferenz zweier Elektroden gemessen, von denen die eine in Chlorwasser, die andere in chlorfreies Wasser taucht.

5) Die chemischen Vorgänge bei der Wasserchlorung

Chlor, mit dem chemischen Zeichen Cl ist ein stechend riechendes gelbgrünes, giftiges Gas mit dem Atomgewicht 35,45. Es ist in Wasser gut löslich: ein Raumteil Wasser löst bei 20°C und Atmosphärendruck 2,3 Raumteile Chlorgas, d. h. 7300 mg/l Chlor. Das Chloratom hat eine äußere Elektronenschale, die mit 7 Elektronen besetzt ist. Durch Aufnahme eines Elektrons vervollständigt es die Besetzung dieser Schale, ein Vorgang, der chemisch zur Reduktion führt. Chlor ist also ein Oxydationsmittel.

Löst man nun Chlorgas in Wasser, so spielen sich folgende Reaktionen ab, die alle zu Gleichgewichtszuständen führen (Holluta)

a) $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + H^+ + Cl^-$

Zuerst bildet sich durch Hydrolyse Salzsäure und unterchlorige Säure.

b) $HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$

Die unterchlorige Säure erleidet eine elektrolytische Dissoziation.

c) $OCl^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HOCl$

Umgekehrt hydrolysiert das Hypochlorition im Wasser, und es bildet sich wieder undissoziierte unterchlorige Säure.

Zu diesen Reaktionen treten noch die Einstellung des Cl_2/Alkaligleichgewichtes und die elektrolytische Dissoziation des Wassers. Zeitlich gesehen gehen die Hydrolysen- und Dissoziationsvorgänge des Chlores bei normalen Wassertemperaturen in wenigen Sekunden vor sich und laufen praktisch quantitativ ab.

Die chemische Aktivität des Chlors im Wasser beruht auf der vorliegenden unterchlorigen Säure und ihrem Ion. Da, wie die obigen Gleichungen zeigen, OH^- und H^+ Ionen in den chemischen Abläufen auftreten, spielt bei der Einstellung der Gleichgewichte die Wasserstoffionenkonzentration eine große Rolle.

Von Ammon hat die von Kegel und Holluta durchgeführten Berechnungen der Gleichgewichtskonstanten zusammengefaßt, und es ergeben sich dabei folgende Verhältnisse:

Bei p_H 3	überwiegt	Cl_2
" p_H 3-5	überwiegt	HOCl
" p_H 6		97 % HOCl + 3 % ClO^-
" p_H 7		75 % HOCl + 25 % ClO^-
" pH 8		25 % HOCl + 75 % ClO^-
" p_H 9		3 % HOCl + 97 % ClO^- [15)]

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß freies Chlor bei normalen Bedingungen höchstens in Spuren vorliegt. Je nach p_H-Abhängigkeit liegt hier nur die unterchlorige Säure bzw. ihr Ion vor. Bei niederem p_H ist das Gleichgewicht zu Gunsten der Säure, bei höherem p_H zu Gunsten des Hypochlorits verschoben. Nach Fair und Geyer liegt molekulares Chlor erst in Konzentrationen ab 1000 mg/l vor.

6) Die Desinfektionswirkung bei der Chlorung

Mallmann konnte unter Hinweis auf die höhere Bleichwirkung der undissoziierten HClO gegenüber dem ClO^--Ion experimentell zeigen, daß auch bei der Entkeimungswirkung die undissoziierte Säure und nicht das ClO^--Ion wirksam ist. Mit steigendem p_H-Wert über p_H 7, wo die unterchlorige Säure dissoziiert, nimmt die desinfizierende Wirkung ab, während im saueren Bereich bei Vorliegen der undissoziierten HClO die Hauptwirkung auf die Keime entfaltet wird.

Entkeimungsgeschwindigkeit bei der Chlorung in Abhängigkeit vom p_H:

Die Entkeimung enthält in % des Gesamtzusatzes			Berührungszeit zur Vernichtung von 99 % der Bakterien in Minuten
p_H	ClO^-	HClO	
7	24,8	75,2	4
8,5	85,5	14,5	23
9,5	99,7	0,3	330
10,7	99,95	0,05	610

Aus der Tabelle läßt sich erkennen, daß die Entkeimung umso rascher vor sich geht, je mehr HOCl vorhanden ist.

Die alte Anschauung, wonach die Keimabtötung durch Freiwerden von elementarem Sauerstoff aus der unterchlorigen Säure erfolgt, trifft nicht zu, da nach Holluta thermodynamische und thermochemische Überlegungen diese Reaktion unter normalen Temperaturbedingungen für unwahrscheinlich erscheinen lassen. Vielleicht spielen sich diese noch unklaren Vorgänge im Sinne Hollutas ab: "Mit organischen Stoffen reagiert HClO analog wie elementares Chlor, es entstehen zunächst Anlagerungs- bzw. Substitutionsprodukte, meist höheren Oxydationsgrades. Diese unterliegen teils intramolekularen Umlagerungen und erfahren in wässriger Lösung Spaltungen und Hydrolysen. Dabei entstehen neben niedermolekularen organischen Spaltprodukten auch CO_2 und H_2O als Ergebnisse der Teiloxydation organischer Substanz, sowie H^+ und Cl^-".

B. Versuche

I) Die Herstellung wässriger Benzpyren-Lösungen

Zunächst standen wir bei unseren Versuchen vor dem Problem, das wasserunlösliche 3,4-Benzpyren (Bp), das als typischer Vertreter der cancerogenen Aromaten anzusehen ist, in geringen Mengen in Wasser in Lösung zu bringen. Zur Herstellung von wässrigen Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoffe werden vor allem Serum, Gallensäuren, Alkalisalze der Fettsäuren, Buttersäure, die Span- und Tweenreihe, Purine und Nukleinsäuren und die grenzflächenaktiven Lösungsvermittler (Tenside) verwendet (Borneff). Die zunehmende Verbreitung letztgenannter Stoffgruppe durch Verwendung in unseren Waschmitteln läßt mit diesem Lösungsmechanismus im Oberflächenwasser rechnen. Um nun diesen natürlichen Bedingungen gerecht zu werden, verwendeten wir bei unseren Versuchen zuerst eines der handelsüblichen tensidehaltigen Waschmittel, und zwar Pril flüssig (Böhme Fettchemie), eine Mischung von anionenaktiven und nichtionogenen Substanzen. Gemäß der von Borneff veröffentlichten Löslichkeitskurve für dieses Handelspräparat, der kritische Micellenpunkt liegt bei 0,4 %, ging das Bp gut in Lösung. Es wurde dabei so verfahren, daß das kristalline Bp mit der Prillösung in einer Schüttelmaschine solange geschüttelt wurde, bis es vollständig in Lösung gegangen war. Dem weiteren Vorgehen stellten sich jedoch bald Schwierigkeiten entgegen. Abgesehen davon, daß im geplanten Modell-

versuch solche Stoffe die Verhältnisse durch Bildung zusätzlicher Chlorreaktionsprodukte unübersichtlich gestalten können, machte sich die starke Emulgierbarkeit solcher Lösungen bei der nachfolgenden Extraktion mit Benzol störend bemerkbar. Die beiden Phasen Benzol und Prillösung bildeten nämlich so stabile Emulsionen, daß es praktisch unmöglich war, das Bp quantitativ in das Extraktionsmittel zu überführen. Zum gleichen Ergebnis führten die Versuche mit reiner oberflächenaktiver Substanz, wie Marlon 50 (Chemische Werke Hüls).

Schließlich konnten wir das Bp auf sehr einfache Weise in Lösung bringen. Das Bp wurde in einer geringen Menge Azeton reinst gelöst und davon unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer eine entsprechende Menge in das Wasser gegeben. Es konnten so bei einer Azetonkonzentration von 0,03 % mühelos 5 γ Bp/l Wasser bei Zimmertemperatur in Lösung gebracht werden. Vermutlich bleibt das in Azeton gelöste Bp bei der Vermischung mit Wasser in molekularer Verteilung, solange es sich nicht um höhere Konzentrationen handelt. Alle Bp-Lösungen zeigten dabei eine intensiv blauviolette Fluoreszenz, was nach Brock, Druckrey und Hamperl für das Vorliegen einer echten Lösung spricht, da Anreibungen und Suspensionen von kristallinem Bp unter der UV-Lampe eine gelbgrüne Fluoreszenz aufweisen. Nach diesen Autoren ist Bp in mit Wasser verdünnten Lipoidlösungsmitteln, wie Aethylalkohol, Äther und Azeton, nur bis zu einem Verdünnungsgrad von 15 - 20 % löslich. Daß wir, im Gegensatz zu

diesen Angaben, selbst bei nur einem Azetongehalt im Wasser von 0,03 % noch stabile Bp-Lösungen erhalten konnten, liegt sicherlich nicht am Azeton, sondern an der mit seiner Hilfe bewirkten molekularen Verteilung beim Zumischen ins Wasser. Die Voraussetzungen für unsere Modellversuche waren somit gegeben, und es konnte mit den Chlorungsversuchen begonnen werden.

II) Die Chlorung von Bp-haltigen Wässern

Die zu chlorenden Bp-haltigen Wässer wurden nach obigen Angaben hergestellt. 3,4-Benzpyren (Fa. Schuchardt) wurde in Azeton reinst (Merck) gelöst und so eine Stammlösung bereitet, die 5 γ in 0,3 ml Azeton enthielt. Bei der Stammlösung, die unter Licht- und Luftabschluß aufbewahrt wurde, konnten wir auch nach längerem Stehen keine Veränderung des Bp-Gehaltes feststellen. Davon wurde nun mit einer Pipette unter stetigem Rühren mittels eines Magnetrührers die entsprechende Menge in 1 Liter dest. Wasser gegeben, so daß wässrige Lösungen von Bp mit einem Gehalt von 5 γ bzw. 2 γ zur Verfügung standen. Aus Gründen der chemischen Vereinfachung haben wir doppelt destilliertes Wasser verwendet, um störende anorganische und organische Begleitstoffe auszuschließen. Nach einer Rührzeit von 5 Minuten wurde nun diesen Lösungen das Chlor in Form von frischbereitetem Chlorwasser bekannter Konzentration zugefügt (indirektes Verfahren) und bei einem Wasservolumen von 1 Liter pro Versuch so dosiert, daß die Konzentration von wirksamem Chlor in der wässrigen Bp-Lösung 0,5 bzw. 0,3 mg/l betrug.

Die Chlorwasserlösung wurde so hergestellt, daß Chlorgas aus einer Bombe entnommen, über Waschflaschen in dest. Wasser geleitet wurde und durch Verdünnen auf die jeweilige Konzentration eingestellt wurde.

Die Bestimmung des freien Chlor erfolgte jodometrisch (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung 1954 p. 123). Wir haben diese Methode der heute routinemäßig verwendeten **kolorimetrischen** Chlorbestimmung mit o-Tolidin vorgezogen, da uns das jodometrische Verfahren eine höhere Genauigkeit versprach und überdies die Farbreaktion mit o-Tolidin bei Bp-Anwesenheit durch Trübungen gestört wurde. Sowohl Bp-Lösungen, besonders wenn sie in wässriger Lösung vorliegen (Borneff), als auch Chlorlösungen sind sehr lichtempfindlich. Es mußte also beim Arbeiten auf eine gute Abschirmung gegenüber künstlichem und Tageslicht gesehen werden. Die einzelnen Chlorungsproben wurden nach den unter Lichtabschluß verlaufenden Reaktionszeiten mit je 50 ml zweifach destilliertem Benzol (thiophenfrei Merck) extrahiert. Die Reinigung des Benzols war nötig, da es noch fluoreszierende Bestandteile enthält (Borneff).

Zur Extraktion fand ein hochtouriges Mixgerät Verwendung, wobei 5 Minuten lang bei ungefähr konstanter Drehzahl des Gerätes gemixt wurde. Es ist hierbei besonders darauf zu achten, daß durch Ölspuren aus solchen Mixgeräten nicht fluoreszierende Kohlenwasserstoffe in den Benzolextrakt geraten. Durch Mitführen von Leerversuchen sind diese Vorkommnisse unter Kontrolle zu halten. Nach dem Mixvorgang

trat bei den gut verschlossenen Proben sehr bald eine Trennung der beiden Phasen ein. Die Benzolphase wurde nun sorgfältig abgetrennt und auf dem Wasserbad auf ca. 0,2 ml eingeengt. Beim Einengen läßt sich ein Überdestillieren von Aromaten nur schwer ganz vermeiden. Durch langsames Destillieren bei ca. 90°C konnte jedoch der Fehler gering gehalten werden.

Die Benzolkonzentrate von gelbbrauner Färbung wurden nun papierchromatographisch (acetyliertes Papier Nr. 208 der Fa. Binzer Hatzfeld/Eder) aufgetrennt. Die Laufzeit betrug 12 - 14 Stunden (aufsteigende Methode). Als Fließmittel fand eine Mischung aus Methanol : Äther : Wasser = 4 : 4 : 1 Verwendung. Eine gute Auftrennung der Substanzen erreichten wir dadurch, daß das Substanzgemisch nicht punktförmig auf der Startlinie des Papiers aufgetragen wurde, sondern in Streifen. Dies hatte einmal den Vorteil, daß die Gesamtmenge des aufzutrennenden Substanzgemisches quantitativ aufgetragen werden konnte. Zum anderen kommen bei diesem Verfahren Störsubstanzen weniger zur Geltung (Macek). Nach der Beendigung der Chromatographie wurden an den getrockneten Chromatogrammen unter der UV-Lampe die fluoreszierenden Zonen kurz markiert, dann ausgeschnitten und mit Benzol eluiert.

III) Nachweis und quantitative Bestimmung

Nachdem es sich bei den vorliegenden Substanzen in jedem Fall um geringste Mengen handelte, schieden zur Identifizierung die üblichen chemischen Kriterien, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt usw., aus. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe besitzen aber typische Absorptionsspektren, die sich zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung verwenden lassen.

Die einzelnen Eluate aus den Papierchromatogrammen wurden nun zur Bestimmung ihrer spektralen Absorption im selbstregistrierenden Spektralphotometer der Fa. Beckman ausgemessen. Das Bp wurde bei der Wellenlänge 368 mμ (Schichtdicke 1 cm, Absorption in Benzol) quantitativ anhand einer Eichkurve bestimmt, so daß es möglich war, die Bp-Abnahme nach entsprechenden Reaktionszeiten quantitativ zu erfassen.

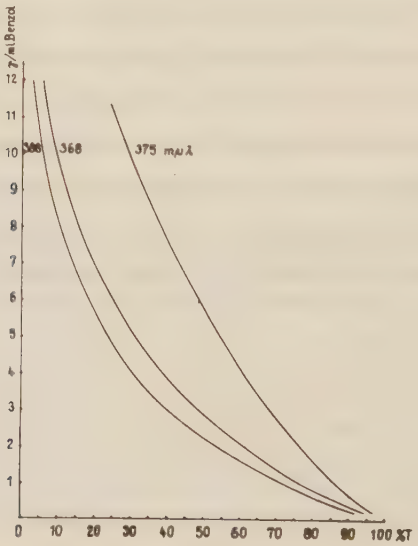


Abbildung 2
Eichkurve für 3,4-Bp

Gleichzeitig wurde das Spektrum kurvenmäßig aufgetragen, um die zur Identifizierung der Substanz notwendigen Absorptionsmaxima bestimmen zu können.

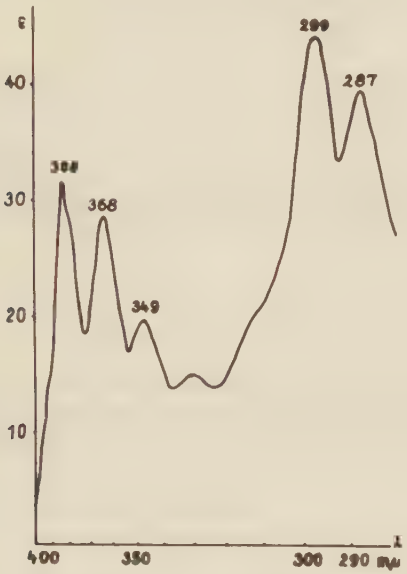


Abbildung 3

Absorption des 3,4-Bp in Benzol
(Schichtdicke: 1 cm)

Die Genauigkeit des Extraktionsverfahrens, die an mitgeführten ungechlorten Proben überwacht wurde, erwies sich als überraschend gut.

IV) Ergebnisse der Chlorungsversuche

1) Verminderung des Bp bei Chloreinwirkung

Die Messungen ergaben folgende Werte:

a) 2γ 3,4-Bp/l bei einem Chlorzusatz von 0,5 mg Cl_2/l

Blindwert											Reaktionsdauer in Stunden
ø	1	2	3	4	5	6	7	9	13	18	20	
2,1	1,4	1,4	0,7	0,6	0,4	1,5	0,6	0,3	--	--	--	3,4-Bp

b) 5γ 3,4-Bp/l bei einem Chlorzusatz von 0,3 mg Cl_2/l

Blindwert												Reaktionsdauer in Std.
ø	1,5	1	2	4	6	8	10	12	15	20	22	28	
5,4	4,0	3,3	3,4	2,4	1,7	1,7	0,4	1,0	1,2	1,0	0,6	0,8	3,4-Bp

c) 5γ 3,4-Bp/l bei einem Chlorzusatz von 0,5 mg Cl_2/l

Blindwert												Reaktionsdauer in Stunden
ø	1 Min.	30 Min.	1	2	3	4	5	8	10	13	15	20	
4,9	4,5	3,7	3,1	2,6	2,1	1,8	1,4	1,4	0,6	0,5	0,5	0,5	3,4-Bp

Die in den 3 Versuchsreihen angeführten Bp-Werte stellen Mittelwerte aus durchschnittlich 4 Versuchen dar.

Faßt man die obigen Meßwerte kurvenförmig zusammen, so ergibt sich eine stetige Abnahme des Bp-Gehaltes der Wässer mit zunehmender Chloreinwirkungszeit.

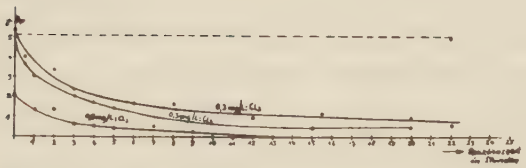


Abbildung 4

Kurvenmäßiger Verlauf der 3,4-Bp-Abnahme bei entsprechendem Chlorzusatz in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit. Die gestrichelte Linie zeigt den Bp-Gehalt der ungechlorten Probe.

Bei einem Bp-Gehalt von 5 γ/l und einem Chlorzusatz von 0,3 mg/l lag die Halbwertszeit des Bp bei etwa 3 Stunden. Erhöht man die Chlordosis bei gleichem Bp-Gehalt auf 0,5 mg/l, so vermindert sich die Halbwertszeit auf etwa 2 Stunden. Der Kurvenverlauf ist logarithmisch, so daß die Bp-Verminderung bei längerer Chloreinwirkung flacher verläuft und sogar nach 22 bzw. 20 Stunden noch 1/5 bzw. 1/6 der Ausgangsmenge vorhanden ist. Reduziert man die Ausgangsmenge des Bp auf 1/2, so beträgt die Halbwertszeit bei 0,5 mg/l wiederum etwa 2 Stunden.

Allerdings ist dann das Bp in etwa 12 - 13 Stunden völlig verschwunden.

Bei der Übertragung der Ergebnisse auf natürliche Verhältnisse ist zu berücksichtigen, daß zwar die Chlordosierung der Praxis entsprechend gewählt wurde, die Bp-Konzentrationen von 2 bzw. 5 γ/l Wasser aber über den Werten lag, wie sie bisher in Oberflächenwässern gefunden wurden. Die höchsten Werte an cancerogenen Kohlenwasserstoffen im Oberflächenwasser bewegen sich derzeit nach Borneff bei 0,075 bis 1 γ/l. Die Verwendung geringer Bp-Einsätze bei unseren Versuchen war nicht möglich, da sonst die Grenze für den exakten quantitativen Nachweis unterschritten worden wäre.

Vergleicht man die Bp-Abnahmen unter Chloreinwirkung mit der Desinfektionswirkung, die nach etwa 30 Minuten bereits abgeschlossen ist, so ist doch ein beträchtliches Nachhinken der Bp-Abnahme feststellbar. Bei höheren Bp-Konzentrationen (5 γ/l) erfolgt in praktisch verwertbaren Zeiträumen überhaupt keine restlose Bp-Beseitigung mehr. Berücksichtigt man noch den Umstand, daß im aufbereiteten Rohwasser duch Chlorzehrung an den Zapfstellen nur noch Chlorkonzentrationen von etwa 0,1 mg/l vorhanden sind, so wird man von der Chlorung in dieser Hinsicht nicht allzu viel erwarten dürfen, vor allem dann, wenn, wie zu befürchten ist, der Bp-Gehalt der Oberflächenwässer weiter ansteigen wird.

2) Die bei der Chlorung aus Bp entstehenden Reaktionsprodukte

Die stetige Bp-Abnahme bei der Chloreinwirkung ist, wie papierchromatographische Untersuchungen ergaben, begleitet von der Entstehung neuer fluoreszierender Verbindungen. Die Abbildung 5 veranschaulicht in einem schematisierten Chromatogramm die Entstehung dieser Stoffe aus dem Bp bei entsprechenden Chlorungszeiten. Während der ungechlorte Blindwert nur das Bp mit seiner typischen Fluoreszenz aufweist, entstehen bei der Chlorung 2 weitere fluoreszierende Stoffe.

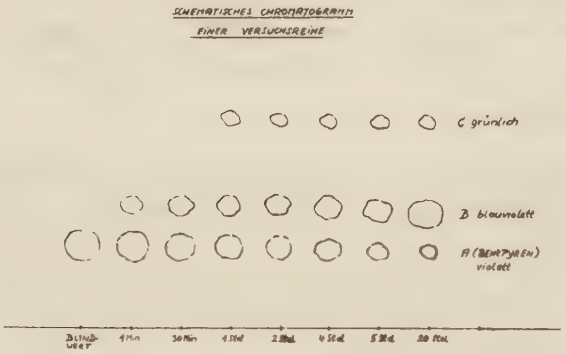


Abbildung 5

Schematisiertes Chromatogramm der nach entsprechender Chloreinwirkungszeiten entstehenden Reaktionsprodukte.

Schon nach 1 Minute Chloreinwirkung findet sich ein Flekken mit blauvioletter Fluoreszenz, der im folgenden als Substanz B bezeichnet wird.

Nach einer Reaktionszeit von etwa 1 Stunde erscheint ein weiterer Fleck mit grünlicher Fluoreszenz, der als Substanz C bezeichnet werden soll.

V) Die Identifizierung der neuen Substanzen

Wir haben zunächst die neuen Reaktionsprodukte an 3 uns zugänglichen Eigenschaften mit dem Bp verglichen:

1) Fluoreszenz: Während das Bp violette Fluoreszenz zeigt, besitzt, unterschiedlich dazu, die Substanz B eine mehr blauviolette und die Substanz C eine grünliche Fluoreszenzfarbe.

2) Rf-Werte: Bei aufsteigender Papierchromatographie mit Methanol : Äther : Wasser (4 : 4 : 1) als Laufmittel ergab sich als Mittelwert aus je 7 Bestimmungen für das Bp: Rf = 0,17; für Substanz B: Rf = 0,29; und für Substanz C: Rf = 0,39.

3) UV-Spektren: Eine sichere Charakterisierung der Stoffe gelang mit Hilfe der UV-Spektrographie. Zur Gewinnung ausreichender Substanzmengen wurden die Papiereluate aller Versuche gesammelt, eingeengt und die daraus gewonnenen Substanzen B bzw. C nochmals papierchromatographisch gereinigt. Die Abbildung 6 zeigt die UV-Absorptionskurve der reinen Substanz B.

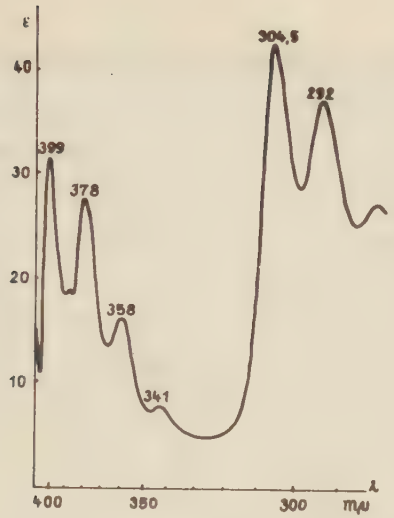


Abbildung 6

Absorption der Substanz B in Benzol
(1 cm Schichtdicke)

Man sieht, daß die Absorptionskurve von Substanz B der Bp-Kurve fast gleicht, jedoch mit dem Unterschied, daß sämtliche Maxima und Minima um einige mμ zum langwelligen Teil des Spektrums hin verschoben sind. Die Gegenüberstellung der Absorptionsmaxima von Bp und Substanz B belegt dies.

Absorptionsmaxima (mμ)

3,4 Benzpyren	Substanz B
388	399
368	358
349	341
299	304,5
287	292

Das UV-Spektrum der Substanz C zeigt dagegen einen gänzlich abweichenden Kurvenverlauf.

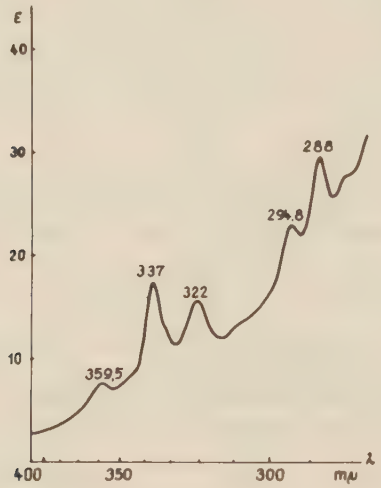


Abbildung 7

Absorption der Substanz C in Benzol
(1 cm Schichtdicke)

Neben 2 Absorptionsmaxima bei 337 und 321 mμ ist vor allem die stark abfallende Tendenz zum kurzwelligen Teil des Spektrums hin charakteristisch.

Absorptionsmaxima (mμ)

360
337
321
295
288

Nachdem die beiden bei der Chlorung aus Bp entstehenden Substanzen durch Fluoreszenz, Rf-Wert und UV-Absorption gekennzeichnet waren, galt es, die chemische Konstitution zu ermitteln. Grundsätzlich war davon auszugehen, daß bei der Chloreinwirkung auf Bp die Anlagerung von Chlor an das Bp möglich ist, und zum anderen, daß daneben aber auch über die unterchlorige Säure oxydative Prozesse stattfinden können. Es wurde daher versucht, auf diesen beiden Wegen die chemische Darstellung unserer Substanzen B und C zu erreichen.

VI) Die Darstellung der neuen Substanzen

1) Chlorierung von Bp

Die Darstellung der Chlorsubstitutionsverbindungen des Bp wurde nach den Angaben von Cook, Ludwiczak und Schoental durchgeführt, wobei in Modifikation der Angaben von Windaus und Reichle die Chlorierung durch Sulfurylchlorideinwirkung auf in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Bp erzielt wurde.

0,144 g Bp wurden in Tetrachlorkohlenstoff reinst gelöst und aus einer Pipette tropfenweise und unter stetigem Schütteln mit 0,15 ml Sulfurylchlorid versetzt. Dann wurde am Rücklaufkühler auf dem Wasserbad bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 75°C ca. 4 Stunden erhitzt, bis das Austreten von HCl aufhörte. Zum Abkühlen und Auskristallisieren wurde über Nacht stehen gelassen. Die überstehende Lösung wurde nun durch einen Filtertiegel abgesaugt und der Rückstand gesammelt.

Das abgesaugte Filtrat wurde nun auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, mit doppelt destilliertem Benzol aufgenommen und über eine Aluminiumoxydsäule (Al_2O_3-Woelm Aktivitätsstufe 1) gereinigt. Das Verfahren wurde insofern modifiziert, als wir die einzelnen Fraktionen einer papierchromatographischen Auftrennung unterzogen haben (Acetyliertes Chromatographiepapier der Fa. Binzer Hatzfeld/Eder Nr. 208). Als Fließmittel diente wieder die Mischung Methanol : Äther : Wasser, wobei der Anteil des Äthers um einen Teil erhöht wurde (4 : 5 : 1). Bei der nachfolgenden spektrographischen Untersuchung konnte neben einer geringen Menge eines fluoreszierenden Stoffes mit abweichender Absorptionskurve ein fluoreszierendes Reaktionsprodukt dargestellt werden, das in allen drei Eigenschaften : Fluoreszenzfarbe (blauviolett), Rf-Wert (0,30) und vor allem der UV-Absorption vollkommen unserer Substanz B entsprach.

Die Substanz ist in Benzol und kaltem Äthanol gut löslich. Es kann sich also hier weder um das von Cook, Ludwiczak und Schoental beschriebene Trichlor-Bp, noch um eines der isomeren Dichlor-Bp handeln. Eine Schmelzpunktbestimmung der durch Umkristallisierung in Methanol-Benzol erhaltenen Kristalle ergab 210°C.

Die Aufarbeitung des unlöslichen Rückstandes erfolgte nach dem Arbeitsgang obiger Autoren, den folgende Abbildung schematisiert wiedergibt:

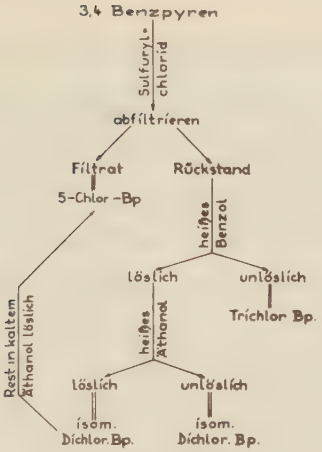
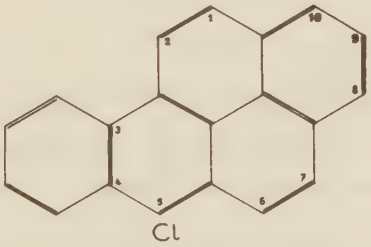


Abbildung 8

Schematischer Arbeitsgang der Chlorierung von Bp nach Cook, Ludwiczak und Schoental.

Nachdem alle übrigen Chlorsubstituenten abgetrennt waren, führte die papierchromatische Auftrennung des in heißem Äthanol löslichen Dichlor-Bp zu dem gleichen Ergebnis. Somit handelt es sich bei unserer Substanz B um das Monochlor-3,4-Bp.



Substanz B =
5-Chlor-3,4-Benzpyren
a

Abb. 9 Strukturformel der Substanz B
= 5-Chlor-3,4-Benzpyren

2) Oxydation von 3,4-Bp

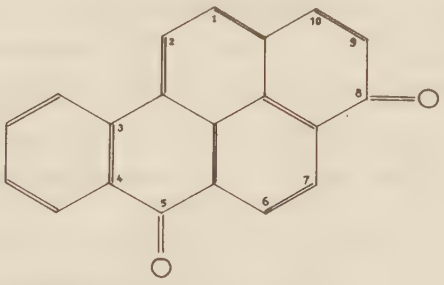
In der Annahme, daß es sich bei der Substanz C um ein Oxydationsprodukt des Bp handelt, wurde, entsprechend den Angaben von G. Calcutt, zunächst eine Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd versucht. In Anlehnung an die Chlorungsversuche wurde eine wässrige Bp-Lösung (10 γ/l) bei 55°C mit 5 % H_2O_2 30 Minuten lang oxydiert. Dann wurde, analog den vorhergehenden Versuchen, mit Benzol extrahiert, eingeengt und papierchromatographisch aufgetrennt. Bei der folgenden photometrischen Untersuchung fanden wir neben einer größeren Menge unverändertem Bp eine zweite Substanz, die sich durch ihre grüne Fluoreszenz, Rf-Wert und UV-Absorptionskurve eindeutig als Substanz C zu erkennen gab. Damit war gesichert, daß neben der Chlorsubstitution auch Oxydationsprodukte des Bp beim Chloren entstehen. Nach Cook, Schoental und Calcutt entstehen bei der Oxydation von Bp an der braunen Färbung erkennbare Chinone.

3) Darstellung der Chinone

Die Darstellung von 3,4-Benzpyren 5,10-Chinon und 3,4-Bp 5,8-Chinon wurde nach den Angaben von Vollmann, Becker, Corell und Streek unternommen:

0,2 g Bp wurden in 15 ml heißem Eisessig gelöst und durch rasches Abkühlen in feiner Verteilung wieder ausgeschieden. Nach Zugabe einer Lösung von 0,25 g Chromsäure in

5 ml Wasser wurde langsam erwärmt und dann kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das feinverteilte Bp ging in Lösung, die gelbe Farbe schlug nach dunkelrot um. Aus der Lösung kristallisierte beim Abkühlen ein Gemisch der beiden Chinone des Bp aus. Die Kristalle wurden nun in einem Filtertiegel gesammelt, gewaschen, getrocknet und anschließend in Benzol gelöst. Die Auftrennung der Chinone erfolgte mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (Fließmittel : Benzol-Äther = 2 : 1). Beim entwickelten Chromatogramm zeigte sich unter der UV-Lampe neben einem Gemisch der beiden eine rötlich und eine grünlich fluoreszierende Zone. Erstere zeigte beim Besprühen mit konzentrierter Schwefelsäure eine olivbraune Färbung und war damit nach Vollmann et al. als 3,4-Bp 5,8 Chinon charakterisiert, während letztere eine karminrote Farbe annahm, was für das 3,4-Bp 5,10-Chinon spricht. Der spektralphotometrische Vergleich beider Chinone mit der Substanz C ergab, daß die Substanz C mit dem 3,4 Bp 5,8-Chinon identisch ist.



Substanz C =
3,4-Benzpyren-5,8-chinon

b

Abb. 10 Strukturformel der Substanz C
3,4-Bp 5,8-Chinon

Somit kann als gesichert gelten, daß 3,4-Benzpyrenspuren im Wasser bei der Chlorung einem protrahierten Abbau unterliegen, als dessen Reaktionsprodukte 2 Substanzen, nämlich das 5-Monochlor-3,4-Benzpyren und das 3,4-Benzpyren-5,8-Chinon entstehen.

C. Hygienische Beurteilung

Die hygienische Beurteilung der Trinkwasserchlorung in Bezug auf die cancerogenen Stoffe im Wasser ist entscheidend davon abhängig, ob diesen beiden Reaktionsprodukten noch cancerogene Eigenschaften zukommen oder nicht. Allgemein läßt sich nach den vorhandenen Literaturunterlagen dazu sagen, daß, abgesehen von Methylgruppen und homologen Alkylderivaten, die meisten anderen Substituenten des Bp keine oder nur noch schwache cancerogene Wirkungen besitzen (Butenandt und Dannenberg). Auffallenderweise erzeugen aber die 10-Chlorverbindungen noch Tumoren, während die entsprechende Bromverbindung inaktiv ist. (Lacassagne, Buu-Hoi, Hoan und Rudali). Ob dem bei der Trinkwasserchlorung entstehenden 5-Chlor-Benzpyren noch cancerogene Eigenschaften zukommen, war aus der Literatur nicht in Erfahrung zu bringen, scheint uns aber sehr wahrscheinlich. Es müssen zur Klärung dieser Frage Tierversuche durchgeführt werden.

Anders jedoch liegen die Verhältnisse beim Benzpyren-Chinon. Es ist bekannt, daß der biologische Abbau bei parenteraler Verabreichung von Benzpyren neben Oxybenzpyren auch zu Benzpyren-Chinonen führt.

(Berenblum und Schoental, Weigert und Mottram, G. Calcutt). Die Chinone der cancerogenen Kohlenwasserstoffe besitzen nach Butenandt und Dannenberg keine tumorauslösende Wirkung mehr. Nach Buu-Hoi sollen Chinone von Kohlenwasserstoffen manchmal sogar hemmend auf die Cancerogenese wirken.

Unter Berücksichtigung dieser Befunde und der Tatsache, daß der Abbau von Benzpyren bei der Chlorung verhältnismäßig langsam verläuft, ist bei der Trinkwasserchlorung eine nennenswerte Verminderung der im Wasser vorhandenen Cancerogene kaum zu erwarten.

D. Zusammenfassung

Es wurde geprüft, wie sich geringe Mengen von 3,4-Benzpyren im Trinkwasser (2 γ/l bzw. 5 γ/l) bei der Chlorung verhalten. Das Ergebnis war:

1) Im Wasser vorhandenes Bp wird abhängig von der Reaktionszeit stetig vermindert. Die Bp-Abnahme verläuft logarithmisch mit einer Halbwertszeit von 2 bis 3 Stunden, wobei 2 γ/l erst nach 12 Stunden völlig verschwinden, und bei 5 γ/l Bp selbst nach 22 Stunden noch etwa 1/5 der Ausgangsmenge vorhanden ist.

2) Mit der Abnahme des Bp entstehen 2 neue Reaktionsprodukte: 5-Monochlor-3,4-Benzpyren und 3,4-Benzpyren-5,8-Chinon.

3) Von diesen beiden Verbindungen besitzt das mengenmäßig im Vordergrund stehende 5-Monochlor-Benzpyren höchstwahrscheinlich noch cancerogene Eigenschaften, während das Bp-5,8-Chinon nicht mehr tumorauslösend ist. Einer durch polycyclische Aromaten im Trinkwasser bedingten cancerogenen Gefährdung ist demnach durch die Chlorung des Wassers nicht zu begegnen.

Literaturverzeichnis

v. Ammon F.	Die Reinigung von Abwässern aus Schlachthöfen und Krankenhäusern. Münchener Beiträge zur Abwasser-Fischerei- und Flußbiologie. Bd. 8: 177
Berenblum J. u. Schoental R.	Cancer Res. 3 (1943: 145)
Blumer M.	Science 134 (1961): 474
Borneff J. u. Knerr R.	Arch.Hyg. 143 (1959): 390 ebda 143 (1959): 398 ebda 143 (1959): 405 ebda 143 (1959): 414 ebda 144 (1960): 81
Borneff J. u. Fischer R.	Arch.Hyg. 145 (1961): 1 ebda 145 (1961): 333 ebda 145 (1961): 334 ebda 146 (1962): 1 ebda 146 (1962): 334 ebda 146 (1962): 430 ebda 146 (1962): 572
Brock N., Druckrey H. u. Hamperl H.	Arch exp. Path. und Pharm. 189 (1938): 709 ff
Butenandt A. u. Dannenberg H.	Handb. d. allgem. Path.; Bd. VI/III, Berlin 1956: 113, 116
Buu-Hoi, N.P.	Medizin Grundlagenforschung Bd.II Stuttgart 1959
Calcutt G.	Brit. J. of Cancer 4 (1950): 255
Cook J.W., Ludwiczak R.S., Schoental R.	J. chem. Soc. (1950) Part II: 1112
Cook J.W. u. Schoental R.	J. chem. Soc. (1950), Part I: 47
Fair G.M. u. Geyer J.C.	Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung; München 1962
Holluta J.	GWF 90 (1949): 218
Knorr M.	Trinkwasserprobleme in industriellen Siedlungsräumen - Kongressbericht 1961 der deutsch. Zentrale für Volksgesundheit: 67, 69

Knorr M.	Wasser und Gesundheit, Erlangen
Knorr M.	GWF 94 (1954): 433
Knorr M.	Water (den Haag) 1957 Nr. 18 u. 20
Knorr M.	Schweizer Zeitschrift für Hydrologie Vol XIX (1957): 283
Lacassagne, Buu-Hoi N.P., u. Rudali	zit. nach Butenandt u. Dannenberg
Macek K.	Handbuch der Papierchromatographie I.M. Hais u. K. Macek Bd. 1: Jena 1958
Molt E.L. u. J.J. Bijker:	Vom Wasser Jahrg. XXIV (1957):42
Müller R.	Lehrbuch der Hygiene, München 1949
Vollmann H., Becker H., Corell M. u. Streek H.	Ann. Chem. 531 (1937): 129
Weigert F. u. J.L.Mottram	Cancer Res. 6 (1946): 97, 109
Windaus A. u. Reichle E.	Ann. Chem. 537 (1939): 168
Zimmerman M.	Photometr. Metall- und Wasseranalysen, Stuttgart 1961

L e b e n s l a u f

Am 19. März 1934 wurde ich, Gerhard Wilhelm Nothhafft, als Sohn des Apothekers, Karl Nothhafft, und seiner Ehefrau Amalie, geb. Zintl, in Nürnberg geboren. Dort besuchte ich von 1940 - 1944 die Volksschule und von 1945 - 1953 das hum. Gymnasium, das ich am 15. Juli 1953 mit dem Reifezeugnis verließ. Nach der pharm. Vorprüfung im Herbst 1955 studierte ich vom Wintersemester 55/56 bis zum Wintersemester 57/58 in Erlangen und vom Sommersemester 58 bis zum Sommersemester 59 in Würzburg Pharmazie. Die pharm. Prüfung legte ich am 29. 10. 59 an der Universität Würzburg ab. Von 1960 an war ich bis zum Mai 1962 am Hyg. Institut der Universität Erlangen - Nürnberg mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Fotodruck

– Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 –